

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift
(11) DE 3310846 A1

(51) Int. Cl. 3:
C03C 3/08

(21) Aktenzeichen: P 33 10 846.3
(22) Anmeldetag: 25. 3. 83
(43) Offenlegungstag: 27. 9. 84

(71) Anmelder:
Owens-Illinois, Inc., Toledo, Ohio, US

(74) Vertreter:
Hauck, H., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing., 8000
München; Schmitz, W., Dipl.-Phys.; Graalfs, E.,
Dipl.-Ing., 2000 Hamburg; Wehnert, W., Dipl.-Ing.,
8000 München; Döring, W., Dipl.-Wirtsch.-Ing.
Dr.-Ing., Pat.-Anw., 4000 Düsseldorf

(72) Erfinder:
Moser, Herbert Sidney, Vineland, N.J., US

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Barium-fries Laboratoriumsglas der Type I Klasse B

Offenbart ist ein Barium-freies Laboratoriumsglas der Type I, Klasse B, das der Standard-Spezifikation ASTM E 438-80a entspricht, einen linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten (0 bis 300°C, cm/cm · °C · 10⁻⁷) von etwa 48 bis 56, eine chemische Beständigkeit entsprechend einem maximalen Titrationsäquivalent von: 0,02n H₂SO₄/10g Glas von 1,0 ml aufweist, eine Zusammensetzung hat, die im wesentlichen besteht aus in Gewichtsprozent: SiO₂ - 70 bis 74, B₂O₃ - 9 bis 13, Al₂O₃ - 5 bis 8, Na₂O - 5 bis 8, K₂O - 0 bis 4, CaO - 0 bis 3 und MgO - 0 bis 1, eine obere Kühltemperatur von etwa 550 bis 585°C, eine Liquidustemperatur von etwa 943 bis 960°C und einen Log n bei der Liquidustemperatur von etwa 5,0 bis 5,5 aufweist.

DE 3310846 A1

DE 3310846 A1

PATENTANWÄLTE
DR.-ING. H. NEGENDANK 6073 · 3310846
HAUCK, SCHMITZ, GRAALFS, WEHNERT, DÖRING
HAMBURG MÜNCHEN DÜSSELDORF

PATENTANWÄLTE - NEUER WALL 41 - 2000 HAMBURG 98

Owens-Illinois, Inc.
One Sea Gate
Toledo, Ohio 43666
USA

Dipl.-Phys. W. SCHMITZ - Dipl.-Ing. E. GRAALI
Neuer Wall 41 - 2000 Hamburg 98
Telefon + Telecopier (040) 36 87 65
Telex 0211769 input d

Dipl.-Ing. H. HAUCK - Dipl.-Ing. W. WEHNERT
Mozartstraße 23 - 8000 München 2
Telefon + Telecopier (089) 53 92 38
Telex 05216553 pamu d

Dr.-Ing. W. DÖRING
K.-Wilhelm-Ring 41 - 4000 Düsseldorf 11
Telefon (0211) 57 50 27

ZUSTELLUNGSANSCHRIFT / PLEASE REPLY TO:

HAMBURG, 22. März 1983

Barium-freies Laboratoriumsglas der Type I

Klasse B

Ansprüche:

1. Barium-freies Laboratoriumsglas der Type I, Klasse B, dadurch gekennzeichnet, daß es der in der ASTM-Vorschrift E 438. - 80a festgelegten Standard-Spezifikation entspricht, einen linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten, (0 bis 300°C, cm/cm - °C x 10⁻⁷) von etwa 48 bis 56 und eine chemische Beständigkeit eines maximalen Titrationäquivalents von 0,02n H₂SO₄/10g Glass von 1,0 ml aufweist, eine Zusammensetzung hat, die im wesentlichen aus den folgenden Bestandteilen in etwa den angegebenen Gewichtsprozenten besteht:

.../2

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
SiO_2	70 bis 74
B_2O_3	9 bis 13
Al_2O_3	5 bis 8
Na_2O	5 bis 8
K_2O	0 bis 4
CaO	0 bis 3
MgO	0 bis 1

eine obere Kühltemperatur von etwa 550°C bis 585°C , eine Liquidustemperatur von etwa 943°C bis 960°C und einen Log n bei der Liquidustemperatur von etwa 5,0 bis 5,5 aufweist.

2. Glaszusammensetzung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Bestandteile in ungefähr den angegebenen Gewichtsprozenten:

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
SiO_2	71 bis 73
B_2O_3	10 bis 12
Al_2O_3	6 bis 7
Na_2O	6 bis 7
K_2O	1 bis 3
CaO	0,2 bis 2
MgO	0,1 bis 0,3

3. Glaszusammensetzung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Bestandteile in ungefähr den angegebenen Gewichtsprozenten:

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
<chem>SiO2</chem>	71,8
<chem>B2O3</chem>	11,5
<chem>Al2O3</chem>	6,8
<chem>Na2O</chem>	6,4
<chem>K2O</chem>	2,7
<chem>CaO</chem>	0,5
<chem>MgO</chem>	0,2

und durch die nachstehend aufgeführten Eigenschaften:

<u>Eigenschaft</u>	
Verarbeitungstemperatur	1135°C
Erweichungstemperatur	782°C
obere Kühltemperatur	560°C
untere Entspannungstemperatur	516°C
Wärmeausdehnungskoeffizient	54×10^{-7}
Dichte	2,335 g/cm ³
chemische Beständigkeit	0,34 ml
Logarithmus der Viskosität des Glases 5	990°C
Log der Viskosität 3	1354°C
Liquidustemperatur	949°C
Log n bei der Liquidustemperatur	5,4

4. Glaszusammensetzung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Bestandteile in ungefähr den angegebenen Gewichtsprozenten:

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
SiO ₂	70,6
B ₂ O ₃	11,2
Al ₂ O ₃	6,6
Na ₂ O	6,1
K ₂ O	2,5
CaO	2,7
MgO	0,2

und durch die nachstehend aufgeführten Eigenschaften:

<u>Eigenschaft</u>	
Verarbeitungstemperatur	1118°C
Erweichungstemperatur	779°C
obere Kühltemperatur	574°C
untere Entspannungstemperatur	532°C
Wärmeausdehnungskoeffizient	55 x 10 ⁻⁷
Dichte	2,348 g/cm ³
chemische Beständigkeit	0,49 ml
Logarithmus der Viskosität des Glases 5	980°C
Log der Viskosität des Glases 3	1335°C
Liquidustemperatur	960°C
Log n bei der Liquidustemperatur	5,2

Die Erfindung bezieht sich auf Laboratoriumsgläser der Type I, Klasse B, wie in der Standard-Spezifikation ASTM E 438 - 80a festgelegt, insbesondere auf Barium-freie Soda-Aluminimumoxid-Borsilikat-Laboratoriumsgläser, die speziell als Glasbehälter für Pharmazeutika, einschließlich Ampullen, Glasfläschchen und Spritzen geeignet sind.

Wie in der ASTM E 438 - 80a (Standard-Spezifikation für Gläser in Laboratoriumsgeräten), Type I, Klasse B vorgeschrieben, haben Aluminiumoxid-Borsilikat-Laboratoriumsgläser folgende chemische und physikalische Anforderungen zu erfüllen:

Chemische Anforderung

<u>Hauptbestandteile</u>	<u>Gew.-%, etwa</u>
SiO_2	73
B_2O_3	10
Al_2O_3	7
BaO	2
CaO	1
Na_2O	6
K_2O	1

Spurenbestandteile

As_2O_3 plus Sb_2O_3	0,1
PbO	0,1
MgO	0,3
ZnO	0,1
alle weiteren Bestandteile, max.	1,0

.../6

Physikalische Anforderungen

Linearer Ausdehnungskoeffizient 0 bis 300°C cm/cm - °C x 10 ⁻⁷	48 bis 56 ± 2
Obere Kühltemperatur, °C	574 ± 10
Erweichungspunkt, °C	783 bis 799 ± 10
Dichte, gekühlt, g/cm ³	2,36 ± 0,02
Chemische Beständigkeit, Titrations- äquivalent von: 0,02N H ₂ SO ₄ /10g des Glases, max., ml	1,0

Es ist ein Laboratoriumsglas für pharmazeutische Behälter aus einem Soda-Aluminiumoxid-Borsilikatglas erwünscht, das geschmolzen und zu Behältern wie Ampullen oder Glasfläschchen mit einer für wirtschaftliche Produktion ausreichenden Geschwindigkeit verarbeitet werden kann. Gemäß ASTM E 438 - 80a stellt eine bestimmte Zusammensetzung solch ein Glas mit hervorragend ausgeglichenen chemischen und physikalischen Eigenschaften, einschließlich hoher chemischer Beständigkeit und einem relativ niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten bereit.

Es wird jedoch angenommen, daß sich während der Lagerung der Arzneimittelbehälter Barium aus Bariumoxid in dem Glas sehr langsam in sehr kleinen Mengen herauslöst und mit sehr kleinen Mengen Sulfat- oder Phosphat-Ionen in dem Arzneimittel unter Bildung von Niederschlägen reagieren können, wodurch die Einwandfreiheit des Produkts zerstört wird.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Barium-freie Glaszusammensetzung zu schaffen, die die relativ strengen Anforderungen der ASTM-Vorschrift E 438 - 80a erfüllt und die in wirtschaftlicher Weise geschmolzen und nach den bekannten Schlauchziehverfahren, wie dem Dannerverfahren oder dem Downdraw-Verfahren verarbeitet werden kann.

Die Aufgabe wird durch das Glas des Anspruches 1 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen angegeben.

Ein Merkmal der Erfindung ist die Bereitstellung eines Barium-freien Laboratoriumsglasses der Type I, Klasse B gemäß der in der ASTM-Vorschrift E 438 - 80a festgelegten Standard-Spezifikation, mit einem linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten (0 bis 300°C, cm/cm - °C x 10⁻⁷) von etwa 48 bis 56 und einer chemischen Beständigkeit eines maximalen Titrationsäquivalents von: 0,02n H₂SO₄/10g Glas von 1,0 ml; die Glaszusammensetzung besteht im wesentlichen aus den nachstehend aufgeführten Bestandteilen in ungefähr den angegebenen Gewichtsprozenten:

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
SiO ₂	70 bis 74
B ₂ O ₃	9 bis 13
Al ₂ O ₃	5 bis 8
Na ₂ O	5 bis 8
K ₂ O	0 bis 4
CaO	0 bis 3
MgO	0 bis 1

Die Glaszusammensetzung hat eine obere Kühltemperatur von etwa 550 bis 585°C, eine Liquidustemperatur (Gleichgewichtstemperatur zwischen geschmolzenem Glas und seiner primären Kristalle) von etwa 942 bis 960°C und einen Log n bei der Liquidustemperatur von etwa 5,0 bis 5,5.

Ein weiteres Merkmal der Erfindung ist die Bereitstellung einer Barium-freien Glaszusammensetzung, die den Forderungen der ASTM E 438 - 80a entspricht und in wirtschaftlicher Weise zu pharmazeutischen Behältern verarbeitet werden kann. Die Zusammensetzung enthält folgende Bestandteile in etwa den angegebenen Gewichtsprozenten:

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
SiO ₂	71,8
B ₂ O ₃	11,5
Al ₂ O ₃	6,8
Na ₂ O	6,4
K ₂ O	2,7
CaO	0,5
MgO	0,2

Die Glaszusammensetzung hat folgende Eigenschaften:

Eigenschaft

Verarbeitungstemperatur 1135°C

Erweichungstemperatur 782°C

Eigenschaft

Obere Kühltemperatur	560°C
Untere Entspannungstemperatur	516°C
Wärmeausdehnungskoeffizient	54 x 10 ⁻⁷
Dichte	2,335 g/cm ³
Chemische Beständigkeit	0,34 ml
Logarithmus der Viskosität des Glases 5	990°C
Log der Viskosität des Glases 3	1354°C
Liquidustemperatur	949°C
Log n bei der Liquidustemperatur	5,4

Diese uns weitere Merkmale werden, wie in der folgenden Beschreibung und den Ansprüchen angegeben, erreicht.

Das erfindungsgemäße Glas ist ein Barium-freies Laboratoriumsglas der Type I, Klasse B, das der Standard-Spezifikation, festgelegt in ASTM E 438 - 80a, entspricht, einen linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten (0 bis 300°C, cm/cm - °C x 10⁻⁷) von etwa 48 bis 56 und eine chemische Beständigkeit eines maximalen Titrationsäquivalents von (a chemical durability, maximum titration equivalent of): 0,02n H₂SO₄/10g Glas von 1,0 ml aufweist und eine Zusammensetzung hat, die im wesentlichen aus den folgenden Bestandteilen in etwa den angegebenen Gewichtsprozenten besteht:

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
SiO ₂	70 bis 74
B ₂ O ₃	9 bis 13
Al ₂ O ₃	5 bis 8
Na ₂ O	5 bis 8
K ₂ O	0 bis 4
CaO	0 bis 3
MgO	0 bis 1

eine obere Kühltemperatur von etwa 550 bis 585°C und eine Liquidustemperatur von etwa 942 bis 960°C aufweist.

Ein bevorzugtes Barium-freies Glas, Type I, Klasse B (ASTM E 438 - 80a) nach der Erfindung besteht im wesentlichen aus folgenden Bestandteilen in etwa den angegebenen Gewichtsprozenten:

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
SiO ₂	71 bis 73
B ₂ O ₃	10 bis 12
Al ₂ O ₃	6 bis 7
Na ₂ O	6 bis 7
K ₂ O	1 bis 3
CaO	0,2 bis 2
MgO	0,1 bis 0,3

Ein besonders bevorzugtes Barium-freies Glas, Type I, Klasse B

(ASTM E 438 - 80a) nach der Erfindung mit hervorragend guten Eigenschaften ist ein Glas einer Zusammensetzung, die die nachstehend aufgeführten Bestandteile in etwa den angegebenen Gewichtsprozenten enthält:

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
SiO ₂	71,8
B ₂ O ₃	11,5
Al ₂ O ₃	6,8
Na ₂ O	6,4
K ₂ O	2,7
CaO	0,5
MgO	0,2

Diese Glaszusammensetzung hat folgende Eigenschaften:

<u>Eigenschaft</u>	
Verarbeitungstemperatur	1135°C
Erweichungstemperatur	782°C
Obere Kühltemperatur	560°C
Untere Entspannungstemperatur	516°C
Wärmeausdehnungskoeffizient	54 x 10 ⁻⁷
Dichte	2,335 g/cm ³
Chemische Beständigkeit	0,34 ml
Log der Viskosität 5	990°C
Log der Viskosität 3	1354°C
Liquidustemperatur	949°C
Log n bei der Liquidustemperatur	5,4

Die Erfindung stellt auch eine weitere sehr bevorzugte Glaszusammensetzung bereit, die jedoch für manche Zwecke hinsichtlich chemischer Beständigkeit und Hochleistungsproduktion nicht die herausragenden Eigenschaften wie die vorstehend angegebene Glaszusammensetzung aufweist. Diese Barium-freie Glaszusammensetzung enthält die folgenden Bestandteile in etwa den angegebenen Gewichtsprozenten:

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
SiO ₂	70,6
B ₂ O ₃	11,7
Al ₂ O ₃	6,6
Na ₂ O	6,1
K ₂ O	2,5
CaO	2,2
MgO	0,2

Die Glaszusammensetzung hat die nachstehend aufgeführten Eigenschaften:

Eigenschaft

Verarbeitungstemperatur	1118°C
Erweichungstemperatur	779°C
Obere Kühltemperatur	574°C
Untere Entspannungstemperatur	532°C
Wärmeausdehnungskoeffizient	55 x 10 ⁻⁷

Eigenschaft

Dichte	2,348 g/cm ³
Chemische Beständigkeit	0,49 ml
Log der Viskosität 5	980°C
Log der Viskosität 3	1335°C
Liquidustemperatur	960°C
Log n bei der Liquidustemperatur	5,2

Das folgende Beispiel soll die Erfindung noch näher veranschaulichen, stellt aber keine Begrenzung der Erfindung dar.

Beispiel

Zwei Barium-freie Soda-Aluminiumoxid-Borsilikat-Glaszusammensetzungen (ASTM E 438 - 80a) wurden aus zwei Glassätzen, die Sand, Borax, Borsäure, gebrannten Dolomit, Kalk, Feldspat, Kaliumnitrat und Natriumchlorid enthielten, nach den bekannten Methoden hergestellt. Die rohen Glassätze wurden in bekannter Weise geschmolzen und gebrannt, um die Gläser A und B zu erhalten, die die in Tabelle I angegebene Zusammensetzung in den ungefähren Gewichtsprozenten hatten und die die ebenfalls angegebenen chemischen und physikalischen Eigenschaften aufwiesen.

TABELLE I

Chemische und Physikalische Eigenschaften

Chemische Zusammensetzung (%)	A		B		ASTM E 438 - 80a Standard Glas
	bestimmt	berechnet	bestimmt	berechnet	
Siliziumoxid (SiO_2)	71,93	71,80	70,35	70,60	70,6
Boroxid (B_2O_3)	11,62	11,55	12,00	11,70	11,2
Aluminiumoxid (Al_2O_3)	6,69	6,75	6,40	6,60	6,6
Bariumoxid (BaO)	-	-	-	-	2,2
Calciumoxid (CaO)	0,43	0,50	2,30	2,20	0,5
Magnesiumoxid (MgO)	0,21	0,20	0,01	0,20	0,2
Natriumoxid (Na_2O)	6,61	6,40	6,35	6,10	6,1
Kaliumoxid (K_2O)	2,49	2,70	2,29	2,50	2,5
Chlorid (Cl^-)	0,17	0,10	0,22	0,10	0,1
$\text{O} \approx \text{Cl}$		0,04		0,05	
Insgesamt	100,11				99,87

TABELLE I. (Fortsetzung)

<u>Physikalische Eigenschaften</u>	A	B	ASTM E 438 - 80a
	<u>bestimmt</u>	<u>berechnet</u>	<u>Standard Glas</u>
Verarbeitungstemperatur (°C)	1135	1135	1118
Erweichungstemperatur (°C)	782	788	779
Obere Kühltemperatur (°C)	560		574
Untere Entspannungstemperatur (°C)	516		532
Wärmeausdehnungskoeffizient 0 bis 300°C ($\times 10^{-7}$)	54,3	54,7	55,2
Kontraktionskoeffizient A.P. - 25°C ($\times 10^{-7}$)	68,1		71,2
Dichte (g/cm³)	2,3335		2,3476
Brechungsindex (n_D)	1,4904		1,4948
Chemische Beständigkeit USP XX (ml 0,2n Säure)	0,34		0,49
Kühlzeit (Sekunden)	79	79	78
			77
			79

TABELLE I (Fortsetzung)

	<u>Physikalische Eigenschaften</u>		<u>ASTM E 438 - 80a</u>	
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>bestimmt</u>	<u>berechnet</u>
	<u>bestimmt</u>	<u>berechnet</u>		<u>Standard Glas</u>
C Viskosität (°C):				
Log n = 7,6	782	780	785	
7,0	818	813	816	
6,0	890	893	890	
5,0	990	995	988	
4,0	1135	1135	1119	1123
3,0	1354	1354	1335	1332
2,5	1518	1496	1496	1504
2,0	1740	1730	1713	1696
Liquidustemperatur (°C)	949	958	957	
Log n bei Liquidustemperatur	5,41	5,22	5,35	
Primärphase	Tridymit	Tridymit	Tridymit	

Die Barium-freien Zusammensetzungen A und B nach der Erfindung sind mit einem ASTM E 438 - 80a Standard Glas (hergestellt nach der Standard-Spezifikation mit BaO) verglichen worden. Die Zusammensetzungen A und B lassen sich mit der Standard-Zusammensetzung hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften, wie Liquidustemperatur, chemische Beständigkeit, obere Kühltemperatur, Glanz, Verarbeitbarkeit und Neigung zum Splittern nahezu gleichstellen. Die Übereinstimmung der Eigenschaften der Zusammensetzung A und des Standardglases in den wichtigen Eigenschaften wie Viskosität, Ausdehnungskoeffizient und Chemikalienbeständigkeit ist besonders eng.

Die Gläser wurden zu Arzneimittelbehältern verarbeitet. Die Formungseigenschaften, die Dauerhaftigkeit der Oberfläche (surface durability), das Fehlen der Neigung zum Splittern und Auszublühen und die Ampullen-Brechkraft-Eigenschaften waren befriedigend. Hinzu kommt noch, daß die Zusammensetzungen A und B kein BaO enthalten. Überraschenderweise wurden die Forderungen nach wirtschaftlicher Verarbeitbarkeit zu Glasbehältern und Erfüllung der strengen ASTM-Vorschriften erfüllt.

In der US-PS 3 054 686 sind modifizierte Borsilikat-Gläser zur Herstellung kleiner Behälter für die Verpackung von Arzneimitteln und Nahrungsmitteln offenbart. In dieser PS ist folgende theoretische Glaszusammensetzung, in Gewichtsprozent, offenbart:

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew.-%</u>
SiO ₂	67 bis 71
Al ₂ O ₃	2,5 bis 6,0
B ₂ O ₃	2,0 bis 5,0
CaO + MgO	6,0 bis 10,0
BaO	0 bis 2,0
Na ₂ O	10,5 bis 14,5
K ₂ O	0,1 bis 2,0
Li ₂ O	0 bis 1,0
Cl	0 bis 0,2
SO ₃	0 bis 0,2

In dieser Zusammensetzung sind die Mengen von CaO + MgO/g und die Menge von Na₂O zu hoch, um die hervorragenden Glaszusammensetzungen nach der Erfindung zu liefern. Die hervorragende Eigenschaftskombination, die durch die Glaszusammensetzung nach der Erfindung (die die ASTM-Spezifikation erfüllt) erhalten wird, ist durch die US-PS oder den darin beschriebenen Gläsern nicht offenbart. Wie weiter vorn festgestellt, ist der Wärmeausdehnungskoeffizient eine wichtige Eigenschaft. Sie ist in Erfüllung der ASTM-Spezifikation kritisch. Die Gläser nach der US-PS 3 054 686 haben einen viel höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten als die der vorliegenden Erfindung und liegen im Bereich von 74 bis 85.

Auch eine andere wichtige Eigenschaft, die chemische Beständigkeit, liegt bei den aus der US-PS bekannten Gläsern im Bereich

von 1,7 bis 5,0 ml, ist also nicht so gut wie die der erfindungsgemäßen Gläser und erfüllt nicht die Forderungen der ASTM E 438 - 80a.

... Leo